

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26969

(P2004-26969A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 232/00

C08F 2/06

C08F 8/04

C08F 212/06

F I

C08F 232/00

C08F 2/06

C08F 8/04

C08F 212/06

テーマコード (参考)

4 J 0 1 1

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-183979 (P2002-183979)

(22) 出願日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(72) 発明者 藤岡 東洋蔵

山口県徳山市新宮町1番1号

Fターム(参考) 4J011 HA03 HB06 HB14

4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AR17P AR22P

CA04 DA23 FA19 HA03

(54) 【発明の名称】 高軟化点共重合体、その製造方法及びその水素添加物

(57) 【要約】

【課題】 高軟化点を有する粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられる共重合体水素添加物、及びその原料として用いられる高軟化点共重合体を、経済性よく提供すること。

【解決手段】 シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを熱重合してなる共重合体であって、熱重合時の溶媒の使用量が、全モノマー質量に対して0.1倍以上、0.5倍未満であり、かつ軟化点が100～135℃の範囲にある高軟化点共重合体、及び該高軟化点共重合体を水素添加して得られた共重合体水素添加物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを熱重合してなる共重合体であって、熱重合時の溶媒の使用量が、全モノマー質量に対して0.1倍以上、0.5倍未満であり、かつ軟化点が100～135℃の範囲にあることを特徴とする高軟化点共重合体。

【請求項2】

シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物を、その100質量部当たり、10質量部以上、50質量部未満の溶媒の存在下に熱重合させることを特徴とする、軟化点が100～135℃の範囲にある高軟化点共重合体の製造方法。

【請求項3】

請求項1記載の高軟化点共重合体を水素添加して得られたことを特徴とする共重合体水素添加物。

【請求項4】

軟化点が125～160℃の範囲にある請求項3記載の共重合体水素添加物。

【請求項5】

軟化点が135～160℃の範囲にある請求項4記載の共重合体水素添加物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、高軟化点共重合体、その製造方法及びその水素添加物に関し、さらに詳しくは、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との熱重合物からなる高軟化点共重合体、このものを効率よく製造する方法、及び前記共重合体の水素添加物からなり、粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられる高軟化点を有する共重合体水素添加物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、ホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬性、バリア性、省エネルギー性、経済性などに優れることから、各種の分野において利用が拡大している。例えば、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用、道路用バインダーなど、様々な分野に用いられている。

一般的なホットメルト接着剤としては、例えば天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体及びその水素化物、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体及びその水素化物などのベースポリマーに、粘着付与樹脂や可塑剤などを配合した組成物が使用されている。上記粘着付与樹脂としては、一般に石油樹脂やクマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂及びそれらの水素化物などが用いられている。

このようなホットメルト接着剤においては、粘着付与樹脂として、恒温クリープ及び保持力を向上させるために、軟化点が125～160℃程度の高軟化点樹脂を用いることが多い。しかしながら、このような高軟化点の粘着付与樹脂は、通常の重合方法では合成が困難であって、重合時間を非常に長くするなどの操作が必要となり、経済性の面で問題があった。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような状況下で、高軟化点を有する粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられる共重合体水素添加物、及びその原料として用いられる高軟化点共重合体を、経済性よく提供することを目的とするものである。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、前記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、シクロペンタジエン及

び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを熱重合する際に、溶媒をモノマーに対して特定の割合で用いることにより、短時間で高軟化点を有する共重合体が得られること、そしてこの共重合体を水素添加することにより、高軟化点を有する粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられる共重合体水素添加物が経済性よく得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】

すなわち、本発明は、

(1) シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを熱重合してなる共重合体であって、熱重合時の溶媒の使用量が、全モノマー質量に対して0.1倍以上、0.5倍未満であり、かつ軟化点が100～135℃の範囲にあることを特徴とする高軟化点共重合体、

(2) シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物を、その100質量部当たり、10質量部以上、50質量部未満の溶媒の存在下に熱重合させることを特徴とする、軟化点が100～135℃の範囲にある高軟化点共重合体の製造方法、

(3) 上記(1)の高軟化点共重合体を水素添加して得られたことを特徴とする共重合体水素添加物、

(4) 軟化点が125～160℃の範囲にある上記(3)の共重合体水素添加物、及び

(5) 軟化点が135～160℃の範囲にある上記(4)の共重合体水素添加物、

を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の高軟化点共重合体は、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを熱重合してなる共重合体であって、熱重合時の溶媒の使用量が、全モノマー質量に対して0.1倍以上、0.5倍未満であり、かつ軟化点が100～135℃、好ましくは110～135℃の範囲にある共重合体である。

前記共重合体において、原料モノマーの一成分として用いられるビニル置換芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0007】

当該共重合体は、適当な溶媒中において、原料モノマーであるシクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンと前記ビニル置換芳香族化合物とを熱共重合反応させることにより、製造される。ここで、溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素化合物等を好ましく用いることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

本発明においては、この溶媒の使用量は、モノマー100質量部に対し、10質量部以上、50質量部未満の範囲で選定することが必要である。溶媒の使用量が上記範囲を逸脱すると、短時間で所望の高軟化点を有する共重合体が得られず、本発明の目的が達せられない。好ましい溶媒の使用量は、20～45質量部である。

重合方法としては、前記溶媒を、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上に加熱し、この加熱された溶媒中に、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とのモノマー混合物を、分割添加しながら、共重合を行う方法が有利である。

【0008】

シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との使用割合については特に制限はないが、通常質量基準で、70:30ないし20:80、好ましくは60:40ないし40:60の範囲である。また、分割添加時間は、通常0.5～5時間程度、好ましくは1～3時間である。なお、分割は等分に添加することが好ましい。

この共重合反応においては、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とのモノマー混合物を分割添加し終った後も、引き続き反応させることが望ましい。その際の反応条件については特に制限はないが、反応温度は、通常200～350℃程度、好ましくは220～300℃、反応圧力は、通常0～2MPa・G程度、好ましくは0～1.5MPa・G、反応時間は、通常1～10時間程度、好ましくは2～8時間である。

【0009】

反応終了後、反応生成液を、例えば温度100～300℃程度、圧力0.1～10kPa程度で、1～3時間程度揮発分を除去処理することにより、本発明の共重合体を得られる。

このようにして得られた共重合体においては、軟化点は100～135℃、好ましくは110～135℃の範囲であり、また、一般に、ビニル置換芳香族化合物単位の含有量は30～90質量%、臭素価は30～90g/100g、数平均分子量は500～1,100程度である。なお、上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションマトグラフィ（GPC）法で測定したポリスチレン換算の値である（以下同様）。

なお、前記軟化点は、J A 17-1991に準拠し、ボール&リング法により測定した値である。後述の共重合体水素添加物の軟化点についても、同様である。

本発明においては、このようにして得られた軟化点が100～135℃の範囲にある共重合体を水素添加処理することにより、本発明の共重合体水素添加物を製造する。

【0010】

この水素添加反応においては、触媒としてニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム系などの触媒が用いられる。そして、適当な溶媒、例えばシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒中において、前記触媒の存在下、前述の共重合体を、温度120～300℃程度、好ましくは150～250℃、反応圧力1～6MPa・G程度、反応時間1～7時間程度、好ましくは2～5時間の条件で水素添加する。

反応終了後、反応生成液を、例えば温度100～300℃程度、圧力0.1～10kPa程度で、1～3時間程度揮発分を除去処理することにより、本発明の共重合体水素添加物を得られる。

このようにして得られた本発明の共重合体水素添加物においては、軟化点は125～160℃、好ましくは135～160℃の範囲であり、また、一般に、ビニル置換芳香族化合物単位の含有量は0～35質量%、臭素価は0～30g/100g、数平均分子量は500～1,100程度である。

【0011】

前記本発明の共重合体水素添加物は、高軟化点を有する粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられ、高い恒温クリープ及び保持力を有するホットメルト接着剤などを与えることができる。

本発明の共重合体水素添加物を、粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤に用いる場合、該ホットメルト接着剤は、一般に当該共重合体水素添加物にベースポリマー及び可塑剤などを配合することにより、調製される。

前記ベースポリマーとしては特に制限はなく、ホットメルト接着剤におけるベースポリマーとして一般に使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このベースポリマーの具体例としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、非晶性ポリ α -オレフィン、あるいはスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）及びこれらを水素添加して得られるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンゴム（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンゴム（SEPS）などが挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】

一方、可塑剤としては特に制限はなく、ホットメルト接着剤における可塑剤として一般に

使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この可塑剤の具体例としては、原油を常圧蒸留することにより得られる重油留分を減圧蒸留し、さらに水素化改質、脱ロウ処理などで精製することにより得られるパラフィン系プロセスオイル、あるいは減圧蒸留後、溶剤抽出や水洗、白土処理によって得られるナフテン系プロセスオイル、さらにはポリブテン、液状のポリ α -オレフィンなどが挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

このホットメルト接着剤における各成分の含有割合としては、要求される物性によって異なるが、通常共重合体水素添加物30～70質量%、ベースポリマー15～40質量%、可塑剤10～40質量%の範囲である。

また、該ホットメルト接着剤には、前記の共重合体水素添加物、ベースポリマー及び可塑剤以外に、要求される物性が損なわれない範囲で、必要に応じ酸化防止剤、ワックス、フィラーなどを含有させることができる。

該ホットメルト接着剤の調製方法としては特に制限はなく、例えばプロペラ式攪拌機、二軸混練機、ニーダーなどを用いて、各成分を加熱溶融混合又は混練する方法などを用いることができる。各成分の配合順序については特に制限はなく、また、加熱温度についても特に制限はないが、通常120～190℃の範囲の温度で、加熱溶融混合又は混練が行われる。

【0014】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0015】

実施例1

窒素で置換した攪拌機付きの1リットル重合反応器にキシレン154g（原料モノマー100質量部に対し、48質量部）を入れ、260℃に加熱し、攪拌しながら、これにシクロペンタジエン159gとスチレン159gとの混合物を120分間かけて添加した。その後、引き続き140分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力1.3kPaで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去してシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体289gを得た。この共重合体の物性を第1表に示す。

【0016】

実施例2

窒素で置換した攪拌機付きの1リットル重合反応器にキシレン120g（原料モノマー100質量部に対し、30質量部）を入れ、230℃に加熱し、攪拌しながら、これにシクロペンタジエン200gとスチレン200gとの混合物を120分間かけて添加した。その後、260℃まで60分間かけて昇温したのち、160分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力1.3kPaで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去してシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体376gを得た。この共重合体の物性を第1表に示す。

【0017】

実施例3

窒素で置換した攪拌機付きの1リットル重合反応器にキシレン143g（原料モノマー100質量部に対し、45質量部）を入れ、240℃に加熱し、攪拌しながら、これにシクロペンタジエン159gとスチレン159gとの混合物を120分間かけて添加した。その後、260℃まで60分間かけて昇温したのち、80分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力1.3kPaで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去してシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体292gを得た。この共重合体の物性を第1表に示す。

【0018】

実施例4

窒素で置換した撹拌機付きの1リットル重合反応器にキシレン80g(原料モノマー100質量部に対し、20質量部)を入れ、240℃に加熱し、撹拌しながら、これにシクロペンタジエン200gとスチレン200gとの混合物を120分間かけて添加した。その後、260℃まで60分間かけて昇温したのち、380分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力1.3kPaで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去してシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体374gを得た。この共重合体の物性を第1表に示す。

【0019】

比較例1

窒素で置換した撹拌機付きの1リットル重合反応器にキシレン288g(原料モノマー100質量部に対し、90質量部)を入れ、240℃に加熱し、撹拌しながら、これにシクロペンタジエン159gとスチレン159gとの混合物を120分間かけて添加した。その後、260℃まで60分間かけて昇温したのち、500分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力1.3kPaで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去してシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体295gを得た。この共重合体の物性を第1表に示す。

【0020】

【表1】

第1表

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
モノマー100質量部に対する 溶媒量 (質量部)	48	30	45	20	90
軟化点 ¹⁾ (℃)	100	112	102	130	95
スチレン単位含有量 ²⁾ (質量%)	47	49	54	49	51
臭素価 ³⁾ (g/100g)	55	55	55	56	55
数平均分子量 [Mn] ⁴⁾	730	940	870	980	720
分子量分布 [Mw/Mn] ⁴⁾	2.2	2.6	2.5	2.8	2.3

【注】

- 1) JAI 7-1991に準拠し、ボール&リング法で測定
- 2) 赤外分光光度計(波数700cm⁻¹の吸光度)により定量
- 3) VPO(蒸気圧浸透圧法)による測定
- 4) GPCによる測定

【0021】

実施例5

窒素で置換した撹拌機付きの300ミリリットル反応器に、シクロヘキサン70g、実施例1で得た共重合体70g及びニッケル系触媒1.5gを入れ、水素圧力4MPa、温度230℃で4時間水素添加反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、酸化防止剤[チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「イルガノックス1010」]4,000ppmを添加したのち、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、1.3kPaで1時間処理し、シクロヘキサンを除去することにより、シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体水素添加物70gを得た。この共重合体水素添加物の物性を第2表に示す。

【0022】

実施例6

実施例5において、実施例1で得た共重合体の代わりに、実施例2で得た共重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして、共重合体水素添加物を得た、その物性を第2表に示す。

【0023】

実施例7

実施例5において、実施例1で得た共重合体の代わりに、実施例3で得た共重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして、共重合体水素添加物を得た、その物性を第2表に示す。

【0024】

実施例8

実施例5において、実施例1で得た共重合体の代わりに、実施例4で得た共重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして、共重合体水素添加物を得た、その物性を第2表に示す。

【0025】

比較例2

実施例5において、実施例1で得た共重合体の代わりに、比較例1で得た共重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして、共重合体水素添加物を得た、その物性を第2表に示す。

【0026】

【表2】

第2表

	実施例				比較例
	5	6	7	8	
軟化点 ¹⁾ (°C)	127	140	140	158	115
スチレン単位含有量 ²⁾ (質量%)	17	18	1	20	20
臭素価 ³⁾ (g/100g)	6	4	5	8	8
数平均分子量 [Mn] ⁴⁾	740	950	860	990	730
分子量分布 [Mw/Mn] ⁴⁾	2.2	2.5	2.5	2.8	2.2

【注】

- 1) JAI 7-1991に準拠し、ボール&リング法で測定
- 2) 赤外分光光度計（波数700cm⁻¹の吸光度）により定量
- 3) VPO（蒸気圧浸透圧法）による測定
- 4) GPCによる測定

【0027】

【発明の効果】

本発明の高軟化点共重合体は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との熱重合物からなる共重合体であって、重合時に溶媒の使用量を制御することにより、高軟化点のものを短時間で経済性よく得ることができる。

また、前記共重合体の水素添加物である本発明の共重合体水素添加物は、高軟化点を有する粘着付与樹脂として、ホットメルト接着剤などに好適に用いられ、高い恒温クリープ及び保持力を有するホットメルト接着剤などを与えることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)